

中华人民共和国国家标准

GB/T 33400—2016

中间馏分油、柴油及脂肪酸甲酯 中总污染物含量测定法

Determination of total contamination in middle distillates,
diesel fuels and fatty acid methyl esters

2016-12-23 发布

2016-12-23 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:徐华玲、刘顺涛、刘倩、郑煜。

中间馏分油、柴油及脂肪酸甲酯 中总污染物含量测定法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准的使用可能涉及到某些有危险的材料、设备和操作,本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了中间馏分油、脂肪酸甲酯体积分数不大于30%的柴油及纯脂肪酸甲酯(BD100)中总污染物含量的测定方法。

本标准适用于20℃运动黏度不大于8 mm²/s,或40℃运动黏度不大于5 mm²/s的样品,例如柴油和纯脂肪酸甲酯(BD100)。本标准适用于总污染物含量为12 mg/kg~30 mg/kg的样品,并规定了精密度;也适用于总污染物含量超出该范围的样品,但其精密度未作规定。本标准也可用于测定脂肪酸甲酯体积分数大于30%的柴油及运动黏度超出上述范围的产品,但是方法的精密度没有确定。

注1:燃油系统中过多的污染物会导致过滤器阻塞及(或)硬件故障,因此不符合用户的需求。

注2:本标准在测定纯脂肪酸甲酯中总污染物含量时所测结果与相关标准存在较大差异,参见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 15724 实验室玻璃仪器 烧杯

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

EN 14275 车用燃料 汽油和柴油质量评定 加油枪和发油台取样法(Automotive fuels—Assessment of petrol and diesel fuel quality—Sampling from retail site pumps and commercial site fuel dispensers)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

总污染物 total contamination

试验条件下过滤后保留在滤膜上的不溶物质。

3.2

绝对压力 absolute pressure

相对零压力或绝对真空的压力。

4 方法概要

称量一定量的试样,在真空条件下用预先称量的滤膜过滤。将有残留物的滤膜洗涤、干燥并称重。

用滤膜的质量差计算总污染物含量,并以毫克每千克(mg/kg)表示。其中,纯脂肪酸甲酯、20℃运动黏度大于8 mm²/s或40℃运动黏度大于5 mm²/s的液体石油产品,过滤之前,需要将已称重的样品用溶剂进行稀释。

5 试剂和材料

5.1 正庚烷:纯度(体积分数)不小于99.0%,用6.19所述的滤膜过滤。

注:GB/T 5487中参比燃料正庚烷符合要求。

5.2 二甲苯:分析纯,用6.19所述的滤膜过滤。

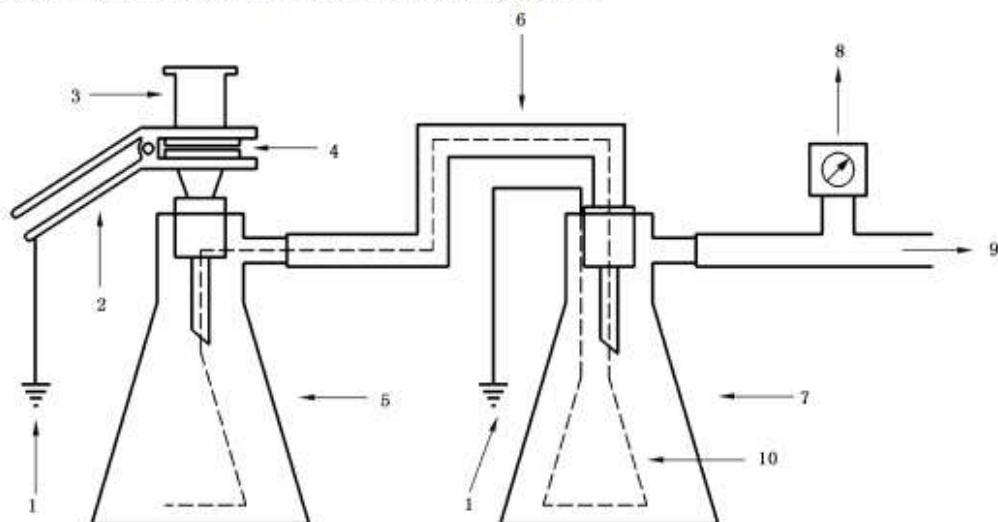
5.3 异丙醇:纯度(体积分数)不小于99.0%。用6.19所述的滤膜过滤。

5.4 溶剂:750 mL的正庚烷(5.1)和250 mL的二甲苯(5.2)充分混合。

6 仪器

6.1 所有玻璃器皿及样品容器都应按第7章中描述进行清洗。常规实验室装置及玻璃器皿见6.2~6.19。

6.2 过滤装置:如图1所示,本装置适用于6.3所述的滤膜。



说明:

1——接地线;

2——夹子;

3——漏斗;

4——支撑筛板;

5——接收瓶;

6——真空管;

7——安全烧瓶;

8——真空计;

9——至真空泵;

10——导线。

图1 总污染物含量测定装置示意图

6.3 滤膜:高保持力玻璃纤维,直径为47 mm,公称孔径为0.7 μm。用于试样过滤。

6.4 烧杯:容量500 mL和1 000 mL,符合GB/T 15724的要求。

6.5 带刻度量筒:容量500 mL和1 000 mL。

6.6 带盖玻璃瓶:0.5 L和1 L。

- 6.7 烘箱:静态(无风扇辅助循环),防爆,能加热至 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.8 干燥器:内有新活化的变色硅胶(或相当的干燥剂)。
- 6.9 带盖培养皿:直径大于 50 mm 。
- 6.10 分析天平:精确至 0.1 mg 。
- 6.11 镊子:端头扁平,无锯齿,用以将滤膜从过滤装置转移到培养皿及从培养皿转移到分析天平托盘上。
- 6.12 水浴或烘箱:能将温度控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.13 带喷嘴洗瓶:适用于正庚烷(5.1)。
- 6.14 天平:能称重至 $1\,500\text{ g}$,精确至 0.1 g 。
- 6.15 真空装置:能控制过滤装置中绝对压力 $2\text{ kPa} \sim 5\text{ kPa}$ 。
注:水环式真空泵不满足要求。
- 6.16 合适的干净样品容器及取样器皿。
- 6.17 计时器:可测量 $30\text{ min} \pm 1\text{ min}$ 。
- 6.18 干净的表面皿或铝箔。
- 6.19 滤膜:公称孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。用于试剂过滤。

7 样品容器及仪器的准备

警告——由于试样污染物含量极低,应保证试验在干净的环境中进行,以尽可能减小对结果的影响。

7.1 以 7.2~7.7 所述的方式严格清洗所有物件表面,包括样品容器以及仪器中的部分组件,如:

- a) 会与试样或冲洗液接触的;
- b) 能将外来杂质转移到滤膜的。

7.2 用温热自来水溶解水溶性洗涤剂进行清洗。

7.3 用温热自来水进行充分冲洗。

7.4 用蒸馏水进行充分冲洗,在此步以及后面的清洗操作中,需用清洁的试验专用夹或者手套拿取容器盖的外部。

7.5 用异丙醇(5.3)进行充分冲洗。

7.6 用正庚烷(5.1)进行充分冲洗。

7.7 用预先用正庚烷(5.1)冲洗干净并晾干的表面皿或铝箔(6.18)覆盖样品容器的顶部及连接有过滤装置(6.2)的漏斗的开口部分。

8 取样

8.1 除另有规定外,取样应按照 GB/T 27867、GB/T 4756 或 EN 14275 进行。

8.2 首选 GB/T 27867 规定的取样方式,样品最好从产品分配线或自动取样装置的取样口动态取样。在取样前,确保取样管线用待测样品冲洗过。

8.3 手动取样时,应直接将样品装入样品容器(6.16)中。

8.4 按照 GB/T 4756 的要求从静态贮存罐中取样时,应确保样品不经过其他容器直接装入事先准备好的容器中。

8.5 用玻璃瓶取样并保存样品。玻璃瓶应按照第 7 章的规定清洗。使用无色透明的玻璃瓶有助于在样品测试之前,对样品的均匀性进行目测。应确保样品尽量避光。也可用棕色玻璃瓶或在运输及储存过程中遮蔽样品以使其不受光照。为便于从加油枪取样,应使用广口瓶。

8.6 样品应装满至容器容量的80%~85%。

8.7 为确保取样的代表性,在样品分析之前,所采集的样品应按照9.2.4混合均匀。

9 试样的准备

9.1 概述

确保样品容器(6.16)未粘附干扰分析结果的任何颗粒。如果不干净,用水和异丙醇(5.3)将容器的外部和封口部位冲洗干净,操作见7.2~7.5。去除所有粘附的颗粒,避免将污染物引入到待测样品中。

注:当规定在室温下操作时,温度过高或过低可能会对试验结果造成影响,室温的操作范围一般为15℃~25℃。

9.2 中间馏分油和柴油

9.2.1 打开样品容器密封盖,将容器及其中样品置于40℃的水浴或烘箱(6.12)中30 min~60 min,以确保析出组分能再次溶解于样品中。

9.2.2 将样品容器从水浴或烘箱中取出,拧紧密封盖,用异丙醇洗净容器外部。并将其冷却到室温。

9.2.3 将500 mL的烧杯(6.4)置于天平(6.14)上,扣除烧杯的质量。

9.2.4 摇动样品容器至少10 s,每秒1~2次,幅度10 cm~25 cm。将样品容器倒置,继续摇动至少10 s,然后将样品容器正放,继续摇动至少10 s。如果容器内壁上粘有任何可观测到的污染物,重复此摇动过程。不允许使用混合器。

9.2.5 样品摇匀后,立即迅速地向烧杯中加入约300 mL的试样,用天平(6.14)称量,精确至0.1 g,将其质量记为 m_E 。

9.3 纯脂肪酸甲酯

9.3.1 打开样品容器密封盖,将容器及其中样品置于60℃的水浴或烘箱(6.12)中至少2 h~2.5 h,以确保析出组分能再次溶解于样品中。

9.3.2 将样品容器从水浴或烘箱中取出,拧紧密封盖,用异丙醇洗净容器外部。并将其冷却到室温。

9.3.3 将1 L的玻璃瓶(6.6)置于天平(6.14)上,扣除玻璃瓶的质量。

9.3.4 摇动样品容器至少10 s,每秒1~2次,幅度10 cm~25 cm。将样品容器倒置,继续摇动至少10 s,然后将样品容器正放,继续摇动至少10 s。如果容器内壁上粘有任何可观测到的污染物,重复此摇动过程。不允许使用混合器。

9.3.5 样品摇匀后,立即迅速地向玻璃瓶中加入约300 mL的试样,用天平(6.14)称量,精确至0.1 g,将其质量记为 m_E 。

9.3.6 用500 mL的量筒(6.5)量取300 mL的溶剂(5.4),倒入已称重的试样中,充分混匀,过滤之前在室温下放置2 h。

9.4 20℃运动黏度大于8 mm²/s,或40℃运动黏度大于5 mm²/s的液体石油产品

9.4.1 拧开样品容器密封盖,将容器及其中样品置于40℃的水浴或烘箱(6.12)中30 min~60 min,以确保析出组分能再次溶解于样品中。

9.4.2 将样品容器从水浴或烘箱中取出,拧紧密封盖,用异丙醇洗净容器外部。并将其冷却到室温。

9.4.3 将1 L的玻璃瓶(6.6)置于天平(6.14)上,扣除玻璃瓶的质量。

9.4.4 摇动样品容器至少10 s,每秒1~2次,幅度10 cm~25 cm。将样品容器倒置,继续摇动至少10 s,然后将样品容器正放,继续摇动至少10 s。如果容器内壁上粘有任何可观测到的污染物,重复此摇动过程。不允许使用混合器。

9.4.5 取少量摇匀后的样品,用正庚烷稀释至20℃运动黏度不大于8 mm²/s,或40℃运动黏度不大

于 $5 \text{ mm}^2/\text{s}$, 确定其稀释比例。

9.4.6 将样品摇匀后, 立即迅速地向玻璃瓶中加入约 300 mL 的试样, 用天平(6.14)称量, 精确至 0.1 g, 将其质量记为 m_E 。

9.4.7 按照 9.4.5 确定的稀释比例用正庚烷(5.1)稀释已称重的试样(9.4.6), 混合均匀。

10 仪器准备

10.1 过滤装置的准备

10.1.1 目测过滤装置(6.2)的内部和外部是否都洁净, 若不洁净, 按照第 7 章规定重新清洗。

10.1.2 遵循所有已有安全预防措施, 并将仪器接地防静电。

10.1.3 装配除了滤膜(6.3)以外的其他过滤装置部分(6.2), 并用正庚烷(5.1)将其内部清洗干净。确保过滤器与接收瓶之间的密封, 并使用合适的密封材料确保塞子、软管、导线及安全烧瓶之间的密封性。

10.2 滤膜的准备

10.2.1 操作过程中, 应用镊子(6.11)夹取滤膜(6.3)边缘。

10.2.2 将滤膜(6.3)放在预先清洗好的仪器的支撑筛板上, 确保滤膜放在支撑筛板的中央, 并且不能损坏滤膜, 在真空下用正庚烷(5.1)冲洗滤膜。缓慢释放真空, 用镊子(6.11)小心地将滤膜从支撑筛板上移走, 将其放入培养皿中, 盖上盖子。将培养皿放入 $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱(6.7)中至少 45 min(干燥过程中不盖盖子)。

注: 滤膜一旦受损, 滤膜的质量将会受到影响并造成错误的结果。

10.2.3 将装有滤膜(10.2.2)的培养皿从烘箱(6.7)中取出, 盖上盖子, 置入干燥器(6.8)中冷却约 45 min, 并将干燥器置于分析天平(6.10)附近。

10.2.4 在试样测试之前, 将滤膜(10.2.3)从培养皿中取出, 立即用分析天平(6.10)称量滤膜的质量, 精确至 0.1 mg, 质量记录为 m_1 。

10.2.5 将已称重的滤膜(10.2.4)直接放在预先清洗好的支撑筛板上, 用夹钳夹住支撑筛板和漏斗的上下部分, 将滤膜固定好。用正庚烷(5.1)浸泡滤膜, 确保滤膜没有气泡, 并且牢固地固定在过滤装置的磨光面之间。

11 试验步骤

警告——在石油产品的过滤过程中会产生静电, 因此过滤装置应接地。

11.1 用 10.2 中准备好的滤膜过滤试样(9.2.5, 9.3.6 或 9.4.7 所述)。装置内绝对压力应达到 2 kPa 至 5 kPa(6.15)。试样应少量逐次转移到过滤装置(6.2)中, 注意在转移过程中不要使过滤装置空抽。过滤过程中的注意事项如下:

- a) 如果接收瓶中观察到泡沫, 检查真空压力。如果实际压力比上述压力低, 可能会导致泡沫形成;
- b) 如果试样 30 min 未完成过滤, 停止过滤操作并记录已过滤的样品体积。用作修正测试样品的质量 m_E 。

11.2 用洗瓶(6.13)中的正庚烷(5.1)将烧杯(9.2.5)或玻璃瓶(9.3.5 或 9.4.6)中的沉淀冲洗到滤膜(11.1)上, 用正庚烷仔细冲洗烧杯或玻璃瓶的内壁和底部, 并将洗涤液过滤。重复此洗涤操作两次。

11.3 用洗瓶(6.13)中的正庚烷(5.1)冲洗过滤装置(6.2)漏斗的内壁和滤膜(11.2), 抽吸至干。应该用缓缓的溶剂细流, 沿圆周移动着冲洗漏斗。重复洗涤操作至少两次。

11.4 小心移走漏斗, 在真空下用缓缓的正庚烷(5.1)流从边缘向中心冲洗滤膜(11.3)。注意不要将滤

膜(11.3)表面的颗粒物冲走。继续抽真空直到洗涤结束后 10 s~15 s 或者直至滤膜上的洗涤液完全被抽走。

11.5 缓慢释放真空,用清洁的镊子(6.11)小心地将滤膜(11.4)从支撑筛板上移走,将滤膜(11.4)放在培养皿(参照 10.2)中,盖上盖子。将装滤膜(11.4)的培养皿放在 110 ℃±5 ℃烘箱中干燥 45 min(干燥过程中不盖盖子)。然后取出装有滤膜(11.4)的培养皿,盖上盖,置于干燥器(6.8)中冷却约 45 min,且干燥器置于分析天平附近。

11.6 将滤膜(11.5)从培养皿中取出,用分析天平(6.10)称量滤膜的质量,精确至 0.1 mg,质量记录为 m_2 。滤膜应恒重。

注:11.5 中所述的温度和时间足以去除洗涤介质。但是,滤膜的恒重对结果非常重要。如果滤膜不恒重,按照 11.5 所述的方式对滤膜进一步干燥。

12 结果计算

按式(1)计算试样中总污染物含量 μ (mg/kg):

$$\mu = \frac{1\,000(m_2 - m_1)}{m_E} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——滤膜(10.2.4)质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——过滤后滤膜(11.6)质量,单位为毫克(mg);

m_E ——试样(9.2.5, 9.3.5 或 9.4.6)质量,单位为克(g)。

13 结果表述

报告试样的总污染物含量 μ ,精确至 0.5 mg/kg。或报告过滤失败,并注明已过滤的样品体积[11.1b)所述]。

14 精密度

14.1 总则

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%的置信水平)。

本标准的精密度是参考 ISO 4259 对多个实验室的检测结果进行统计得到。

14.2 重复性

同一操作者,在同样操作条件下使用同一仪器,按照方法规定的步骤,对同一试样进行测定,所得的两个连续试验结果之差不应超过式(2)规定的数值。

$$r = 0.064\,4X + 1.609\,9 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——两个连续试验结果的算术平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

14.3 再现性

不同操作者,在不同实验室,使用不同的仪器,按照方法规定的步骤,对同一试样进行测定,所得的两个单一、独立的试验结果之差不应超过式(3)规定的数值。

$$R = 0.164\,4X + 4.111\,0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X ——两个单一、独立试验结果的算术平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

15 试验报告

报告应至少包含以下内容:

- a) 试样的类型和名称;
- b) 使用的方法标准;
- c) 使用的取样步骤(第8章);
- d) 试验结果(第13章);
- e) 如出现11.1b)中所述情况,需注明“过滤失败”,并注明已过滤的样品体积,单位为毫升(mL);
- f) 协议或其他规定与本方法试验步骤的任何偏离;
- g) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 EN 12662:1998 的主要技术差异

欧洲生物柴油质量管理协会(Association Quality Management Biodiesel, AGQM)网站公布了关于 EN 12662:2014 应用的说明,其中指出在测定纯脂肪酸甲酯中总污染物含量时,EN 12662:2014 与 EN 12662:1998 结果相差较大,对此也进行了试验验证。

由于本标准参考 EN 12662:2014 制定,因此将本标准与 EN 12662:1998 的技术差异列于表 A.1,以供参考使用。

表 A.1 本标准与 EN 12662:1998 的主要技术差异

项目		本标准	EN 12662:1998
滤膜		平均孔径为 0.7 μm 的高保持力玻璃纤维膜	平均孔径为 0.8 μm 的硝化纤维膜
样品量		约 300 mL	250 g~500 g
样品预处理	中间馏分油和柴油	40 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴或烘箱中 30 min~60 min,冷却至室温,取约 300 mL 样品称重后测定	称量 250 g~500 g 样品,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘约 30 min 后直接过滤
	纯脂肪酸甲酯	60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱或水浴中至少 2 h~2.5 h,冷却,取约 300 mL 样品称重后用 300 mL 溶剂稀释(正庚烷:二甲苯=3:1),放置 2 h 后测定	
精密度	重复性	$r=0.064\ 4X+1.609\ 9$ 其中, X 为两个结果的算术平均值	两个试验结果之差不超过其算术平均值的 10%
	再现性	$R=0.164\ 4X+4.111\ 0$ 其中, X 为两个结果的算术平均值	两个独立的试验结果之差不超过其算术平均值的 30%

参 考 文 献

- [1] GB/T 5487 汽油辛烷值的测定 研究法
 - [2] ISO 4259, Petroleum products—Determination and application of precision data in relation to methods of test
 - [3] EN 12662:1998, Liquid petroleum products—Determination of contamination in middle distillates
-